

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012465

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/205  
C01B 33/02  
C23C 16/24  
H01L 31/04

(21)Application number : 10-174268

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 22.06.1998

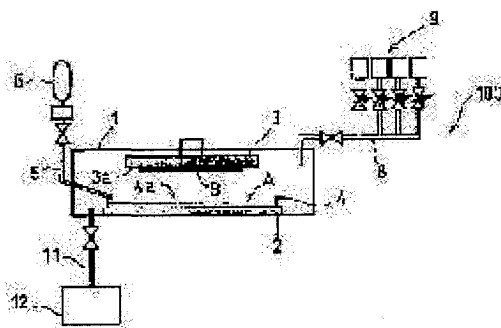
(72)Inventor : TAKADERA TSUTOMU  
FUKUYAMA KEIICHI  
SHIMIZU MASABUMI

## (54) FORMATION OF SILICON FILM AND MANUFACTURE OF SOLAR BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a silicon film and a solar battery which are excellent in characteristics by arranging a silicon film formation body so that its film formation surface is in opposition to a gas blow out opening whose size is the same as an area of a film formation surface of a silicon film formation body or exceeding it.

**SOLUTION:** A bottom part and a ceiling part inside a film formation chamber 1 are provided with a lower heater 2 and an upper heater 3, respectively and a container 4 for storing liquid raw material A is installed on the lower heater 2. An opening area of an upper opening 4a of the container 4 is sized equivalent to or larger than an area of a film formation surface of a glass substrate B. A gas blow out opening is composed of the upper opening 4a. The glass substrate B which is subjected to face-down bonding to the upper heater 3 is mounted along a parallel direction to an opening surface of the upper opening 4a of the container 4 arranged therebelow, and the glass substrate B is thereby arranged in opposition to the container 4 and is covered with the upper opening 4a of the container 4.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates mainly to LSI, TFT, a solar battery, the formation method of the silicon film used as a photo conductor, and the manufacture method of a solar battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as the formation method of a polycrystal silicon film or an amorphous silicon film,  $\text{SiH}_4$  or the heat CVD (Chemical Vapor Deposition) method using silane gas like  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , a plasma CVD method, optical CVD, etc. are used. That is, these depositing methods are the methods of making decompose silane gas by heat energy which the silane gas as material gas decomposes, electrical energy, and the light energy, and forming the deposition film of silicon on a silicon \*\*\*\* organizer, and generally, by the polycrystal silicon film, with heat CVD and the amorphous silicon film, a plasma CVD method is used widely and they are industrialized.

[0003] However, there were following un-arranging in these methods. That is, in the plasma CVD method, control of plasma was difficult, the trouble on the physical properties of amorphous silicon films, such as membranous degradation by the collision of a charged particle and degradation of the interface state in a device, arose, and also equipment complicated [ a RF generator etc. ] and expensive was needed.

[0004] In optical CVD, in order to introduce the light from the light source through a transparency aperture, some silicon produced by the photolysis adhered inside the transparency aperture, irradiation light was absorbed, and the irradiation light intensity to reactant gas was falling remarkably by this.

[0005] In heat CVD, when an amorphous silicon film was produced and the mono silane ( $\text{SiH}_4$ ) was used for material gas, substrate temperature needed to be made into the elevated temperature of 600-650 degrees C, there were very few bound water quantum which compensate the structure defect in a film, and a membranous property did not become good.

[0006] There is heat CVD using high order silane gas as the 1st method of canceling these un-arranging. as this method How to pyrolyze high order silane gas under the pressure more than atmospheric pressure from the former How to pyrolyze (for example, JP,4-62073,B) and annular silane gas The method (for example, JP,5-56852,B) of performing Heat CVD below 480 degrees C etc. is proposed in (for example, JP,5-469,B), the method (for example, JP,60-26665,A) using branching silane gas, and the high order silane gas more than trishiran.

[0007] Moreover, the method of forming a silicon film is proposed by applying the liquid compound used as the silicon film instead of gaseous phase reaction on a silicon \*\*\*\* organizer, and making it pyrolyze from the former as the 2nd method of solving such a technical problem (for example, JP,7-267621,A, JP,9-237927,A).

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order to blow off from the outside of a chamber and to introduce material gas via a nozzle, there was a technical problem that the homogeneous silicon

film to which thickness was equal was not especially obtained in a large area substrate in the 1st method (heat CVD using the high order silane) of the above.

[0009] Moreover, since evaporation of most quantity of a liquid compound took place in a process until it forms a silicon film, there was a technical problem that the use efficiency of a silicon film raw material was bad, and became the cause of worsening the part and a manufacturing cost in the 2nd method (how to form a silicon film, by the pyrolysis of the applied liquid compound). Furthermore, when a liquid compound was applied in the state where it dissolved in the solvent, the technical problem that a silicon film was polluted with impurities other than the doping agent contained in a solvent occurred.

[0010] Therefore, in this invention, these technical problems are solved and it aims at manufacturing cheaply the silicon film and solar battery which were excellent in the property.

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention has attained solution of the technical problem mentioned above by the following meanses.

[0012] As opposed to equivalent to the area of the film forming face of a silicon \*\*\*\* organizer in a claim 1, or the gas diffuser which has a size beyond it The process which the film forming face is made to counter and arranges a silicon \*\*\*\* organizer, and the gas which makes a high order silane a principal component are turned and sprayed on the aforementioned film forming face from the aforementioned gas diffuser. the process which is made to decompose the sprayed gas on the aforementioned film forming face, and forms a silicon film is included -- it is alike rattlingly, and has the feature and this has the following operations That is, it will decompose, where gas is uniformly sprayed to a film forming face, and regardless of the thickness of the silicon film formed, it equalizes to the size of a film forming face product.

[0013] In a claim 2, it is the formation method of the silicon film concerning a claim 1, and the aforementioned gas has the feature for it to be the evaporation object of the high order silane expressed by general formula  $\text{SiH}_{2n+2}$  or  $\text{SiH}_{2n}$  ( $n$  is the integer of  $3 \leq n \leq 7$ ), and, thereby, has the following operations. Since an impurity is no longer contained hardly in gas, contamination of the silicon film by these impurities stops namely, almost occurring.

[0014] After applying to the film forming face of the 1st silicon \*\*\*\* organizer the liquid raw material which makes a high order silane a principal component in a claim 3 The process which a mutual film forming face is made to counter and arranges the 2nd silicon \*\*\*\* organizer to this 1st silicon \*\*\*\* organizer, While forming a silicon film in the 1st silicon \*\*\*\* organizer by the decomposition reaction of the aforementioned liquid raw material It has the feature to include the process which is made to disassemble the evaporation object of the liquid raw material produced by this decomposition reaction by the film forming face of the 2nd silicon \*\*\*\* organizer, and forms a silicon film, and this has the following operations. Namely, a silicon film can be simultaneously formed now in the 1st and 2nd silicon \*\*\*\* organizer by disassembly of the applied liquid raw material, and disassembly of the evaporation object of the liquid raw material generated in connection with it.

[0015] In a claim 4, it is the formation method of a silicon film according to claim 3, and the aforementioned liquid raw material has the feature for it to be the liquefied object of a high order silane expressed by general formula  $\text{SiH}_{2n+2}$  or  $\text{SiH}_{2n}$  ( $n$  is the integer of  $3 \leq n \leq 7$ ), and, thereby, has the following operations. Since an impurity is no longer contained hardly in a liquid raw material, contamination of the silicon film by these impurities stops namely, almost occurring.

[0016] In a claim 5, a claim 1 or 4 is the formation method of the silicon film a publication either, in the evaporation atmosphere of the aforementioned liquid raw material, it has the feature to add the additive which gives a desired conductivity type to the aforementioned high order silane, and this has the following operations. Namely, a desired conductivity type can be given to the silicon film created now.

[0017] In a claim 6, among each semiconductor layer which constitutes a solar battery, the monostromatic has the feature to form by the formation method of a claim 1 or one silicon film of 5, and, thereby, has the following operations. [ at least ] Namely, an operation of the claims 1-5 mentioned above at the time of manufacture of a solar battery can be demonstrated now.

[0018]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the form of 1 operation of this invention is explained in detail with reference to a drawing.

[0019] The high order silane used as the principal component of the liquid raw material in this invention is expressed with general formula  $\text{SiH}_{2n+2}$  or  $\text{SiH}_{2n}$  ( $n$  is the integer of  $3 \leq n \leq 7$ ), makes these high order silanes a liquid, and the liquid raw material is made to contain it. If the example of such a high order silane is given Trishiran [ $\text{Si}_3\text{H}_8$ ], a tetrapod silane [ $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ], a PENTA silane [ $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ], a hexa silane [ $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ ], a HEPUTA silane [ $\text{Si}_7\text{H}_{16}$ ], cyclo trishiran [ $\text{Si}_3\text{H}_6$ ], a cyclo tetrapod silane [ $\text{Si}_4\text{H}_8$ ], These isomers, such as a cyclo PENTA silane [ $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ ], a cyclohexa silane [ $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ ], and a cyclo HEPUTA silane [ $\text{Si}_7\text{H}_{14}$ ], exist. Moreover, the high order silane as used in the field of this invention also contains the various mixture besides the above-mentioned compound itself.

[0020] Moreover, as the substrate as a silicon \*\*\*\* organizer, and a material of a raw material introduction container, material, such as semiconductor materials, such as silicon, glass, a metal, ceramics, and a thermally stable polymer, is mentioned.

[0021] The formation method of the silicon film of this invention is as follows.

[0022] The process shown below is included by the 1st method [ 1st ] of a method.

[0023] At the 1st process, first, equivalent to the area on the front face of a substrate or the container which has opening (it becomes a gas diffuser) carried out more than it is prepared for an effective-area product (it is equivalent to the blasting area of an evaporation object), and this container is laid in the film production interior of a room. And the substrate which is a silicon \*\*\*\* organizer is carried in to a film production room, and further, a substrate is arranged so that the film forming face may counter opening of a container.

[0024] At the 2nd process, while heating a substrate to the temperature (for example, 350 degrees C) suitable for carrying out Heat CVD, the temperature up of the liquid raw material is carried out to more than the boiling point of a high order silane. Then, by temperature up processing of a liquid raw material, a high order silane component evaporates from a liquid raw material, the evaporation object blows off from container opening, and a substrate is sprayed. The substrate is heated by the temperature (for example, 350 degrees C) suitable for carrying out Heat CVD at this time. Therefore, deposition of the silicon by the heat CVD which used the evaporation object as the raw material arises, and a silicon film is formed in the film forming face of a substrate.

[0025] Since the effective-area product is arranged so that the film forming face may counter a substrate to equivalent to the area on the front face of a substrate, or opening of a container carried out more than it and an evaporation object is uniformly sprayed on a substrate along the direction of an abbreviation perpendicular of the film forming face of a substrate, the thickness of a silicon film equalizes this method.

[0026] Although it is possible to form a silicon film on a substrate by heat CVD after making a high order silane component evaporate by carrying out the temperature up of the liquid raw material more than the boiling point as stated by the 2nd method [ 1st ] of a method, after applying a liquid raw material to a substrate, it is also possible by making it pass through temperature up process to carry out the decomposition reaction of the high order silane in the applied liquid raw material, and to form a silicon film.

[0027] Then, by the 2nd method, the silicon film is formed in two or more substrates at once by including the following processes.

[0028] At the 1st process, after applying the same liquid raw material as the 1st method mentioned above to the film forming face of one substrate of the substrates of a couple which consist of the 1st substrate which has an equivalent size, and the 2nd substrate (the 1st substrate), these substrates are contained in a film production room, where opposite arrangement of the film forming face is carried out.

[0029] At the 2nd process, while making the 1st substrate heat more than the temperature which the applied liquid raw material pyrolyzes, the 2nd substrate is heated to the temperature (for example, 350 degrees C) suitable for carrying out Heat CVD. A silicon film is formed in the 1st substrate by the high

order silane which was made by this to decompose the high order silane in the applied liquid raw material, and was made to decompose.

[0030] On the other hand, the high order silane evaporated at the time of decomposition of a high order silane is sprayed on the 2nd substrate by which opposite arrangement was carried out. Since the 2nd substrate is heated by the temperature (for example, 350 degrees C) suitable for carrying out Heat CVD, in the 2nd substrate, deposition of the silicon by the heat CVD which used the sprayed evaporation object as the raw material arises, and a silicon film is formed.

[0031] By this method, in being able to form a silicon film in the 1st and the 2nd substrate at once and a throughput's becoming high, the use efficiency of a liquid raw material also goes up. Moreover, at the 2nd substrate side in which a silicon film is formed by the heat CVD using the evaporation object, after the whole film forming face surface has been worn by the 1st substrate, blasting of an evaporation object is performed. Thereby, as a result of blasting of an evaporation object becoming equal, the same effect as the 1st way the thickness of the silicon film formed by Heat CVD equalizes can be demonstrated.

[0032] In addition, although what is necessary is just to control suitably parameters, such as a pressure of the coverage of a liquid raw material, the clearance of a substrate, temperature up temperature, a heating up time, and a controlled atmosphere, in order to equalize the film configurations (thickness etc.) of the silicon film formed in the 1st substrate (liquid raw material application substrate), and the film configurations (thickness etc.) of the silicon film formed in the 2nd substrate, such control relates to capacity, a configuration, etc. of a film production room. Therefore, what is necessary is to conduct various experiments beforehand and just to set up the above-mentioned parameter which becomes desired thickness for every film production room.

[0033] Moreover, as a method of applying a liquid raw material, although there are the spin coat method, a dip coating method, a spray coating method, a bar coat method, the curtain coat method, etc., it is not limited especially.

[0034] In the 1st and the 2nd method which were explained above, if the liquefied object (an isomer and different mixture of a high order silane are included) of a high order silane itself expressed with general formula  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  or  $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$  ( $n$  is the integer of  $3 \leq n \leq 7$ ) is used as a liquid raw material, it will be lost that an impurity contains in a liquid raw material, and contamination of the silicon film by these impurities will hardly occur.

[0035] What is necessary is just to perform it as follows, in giving a conductivity type to the 1st explained above and the silicon film produced by the 2nd method. Namely, what is necessary is just to add the compound containing the 3rd group elements of a periodic table, such as boron [B], aluminum [aluminum], a gallium [Ga], an indium [In], and a thallium [Tl], in film production atmosphere, in giving a p type conductivity type. Moreover, what is necessary is just to add the compound containing the 5th group atoms of a periodic table, such as Lynn [P], arsenic [As], antimony [Sb], and a bismuth [Bi], in film production atmosphere, in giving an n type conductivity type.

[0036] It will be as follows if the example of these compounds is said. That is, as matter containing the atom of the 3rd group of a periodic table, a diboron hexahydride [ $\text{B}_2\text{H}_6$ ], a tetraborane [ $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ], a pentaborane [ $\text{B}_5\text{H}_9$ ], a hexa borane [ $\text{B}_6\text{H}_{10}$ ], decaborane [ $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ], trimethyl boron [ $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ], triethyl boron [ $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ], triphenyl boron [ $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ], etc. are mentioned. moreover, as matter containing the atom of the 5th group of a periodic table A phosphine [ $\text{PH}_3$ ], diphosphine [ $\text{P}_2\text{H}_4$ ], a trimethyl phosphine [ $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ], A triethyl phosphine [ $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ], triphenyl phosphine [ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ], An arsine [ $\text{AsH}_3$ ], a trimethyl arsine [ $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ ], A triethyl arsine [ $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ], a triphenyl arsine [ $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ], A stibine [ $\text{SbH}_3$ ], a trimethyl stibine [ $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ ], a triethyl stibine [ $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ], a triphenyl stibine [ $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ], etc. are mentioned.

[0037] In addition, although the addition of the compound used as the source of DOPANDO to a semiconductor raw material is based also on the required high impurity concentration of the semiconductor thin film which should be formed, its amount from which the impurity atomic number to all the silicon atomic numbers in a liquid raw material generally becomes about 0.1 - 10% is desirable.

[0038] Next, an example of the manufacture method of a solar battery using the formation method of the silicon film of this invention is explained.

[0039] The outline of the process is as follows. Namely, the silicon film containing the 3rd group atom of a periodic table formed by the 1st or 2nd above-mentioned method is made into p layers. A laminating is carried out on the substrate (it is electrode needlessness when a substrate is conductivity) which the electrode attached, making into n layers the silicon film containing the 5th group atom of a periodic table formed by the same method, and using as i layers the silicon film formed like the above-mentioned method from the high order silane which does not contain an impurity, and an electrode is produced on it.

[0040] The detail of the process is as follows. That is, in order to produce an amorphous-silicon solar cell on a glass substrate, the transparent electric conduction film of SnO<sub>2</sub> grade is first formed in a glass substrate. And the liquid raw material which carries out the principal component of the high order silane by which the additive containing the atom belonging to the 3rd group of a periodic table, such as boron, was added is applied on a transparent-electrode film. Furthermore, the decomposition reaction of the liquid raw material applied by processing heat-treatment etc. to a glass substrate is carried out, and this forms a p type a-Si layer (silicon film with which the impurity which consists of an atom belonging to the 3rd group of a periodic table was doped) on a transparent-electrode film.

[0041] Next, the liquid raw material which makes a principal component the high order silane by which the impurity is not added is prepared, and this liquid raw material is applied on a p type a-Si layer. Furthermore, by processing heat-treatment etc. to a glass substrate, the decomposition reaction of the applied liquid raw material is carried out, and an i type a-Si layer is formed on a p type a-Si layer.

[0042] Furthermore, the liquid raw material which makes a principal component the high order silane by which the additive containing the atom belonging to the 5th group of a periodic table, such as Lynn, was added is prepared, and this liquid raw material is applied on an i type a-Si layer. And the decomposition reaction of the liquid raw material applied by giving heat-treatment etc. to a glass substrate is carried out, and this forms an n type a-Si layer (silicon film with which the impurity which consists of an atom belonging to the 5th group of a periodic table was doped) on an i type a-Si layer.

[0043] Next, an amorphous-silicon solar cell completes rear-face electrodes, such as silver (Ag), by forming on an n type a-Si layer.

[0044] In producing a crystal system solar battery, the liquid raw material which makes a principal component the high order silane by which the additive containing the atom belonging to the 5th group of a periodic table, such as Lynn, was added is prepared, and it applies this liquid raw material on a p type crystal Si substrate front face. And the decomposition reaction of the liquid raw material applied by processing heat-treatment etc. to a p type crystal Si substrate is carried out, and this forms an n type poly-Si layer (silicon film with which the impurity which consists of the 5th group atom of a periodic table was doped) on a p type crystal Si substrate.

[0045] Next, while forming an Ti/Pd/Ag electrode on an n type poly-Si layer, a crystal system solar battery is completed by forming aluminum electrode in the rear face of a p type crystal Si substrate.

[0046] An example, next the example of this invention are explained. In addition, in each example to explain, as a liquid raw material, the liquid raw material A which consists of mixture which contains tetrapod silane about 25wt(s).%, PENTA silane about 40wt(s).%, hexa silane about 20wt(s).%, and HEPUTA silane about 15 wt(s).%, respectively was used, and the silicon film was hereafter formed in the glass substrate using this liquid raw material A.

[0047] In the [example 1] this example, the equipment 100 shown in drawing 1 as experiment equipment was used. This equipment 100 has the film production room 1. The lower heater 2 and the up heater 3 are formed in the pars basilaris ossis occipitalis and the ceiling section in the film production room 1, respectively. These heaters 2 and 3 are carrying out the shape of a field, and opposite arrangement is carried out. [ each other ] On the lower heater 2, the container 4 which is in arrears with the liquid raw material A is laid. The container 4 is carrying out the wide mouth configuration where the upper limit was opened wide and where the depth is shallow, for example, consists of quartzes. The effective-area product of up opening 4a of a container 4 is set as the area of the film forming face of glass-substrate B, equivalent, or the size beyond it. The gas diffuser is constituted from an example 1 by up opening 4a.

[0048] Installation side 3a is formed in the base of the up heater 3, and arrival at a field of the glass-substrate B is carried out to this installation side 3a. Therefore, the up heater 3 is equipped with glass-substrate B by which arrival at a field is carried out along an parallel direction to the effective area of up opening 4a of the container 4 arranged caudad, opposite arrangement is carried out by this to a container 4, and glass-substrate B is covered by up opening 4a of a container 4.

[0049] The liquid feeding line 5 is introduced into the film production room 1. While the outer edge connects the liquid feeding line 5 with the source 6 of liquid feeding, the edge has faced up opening 4a of a container 4, and the liquid raw material A stored in the source 6 of liquid feeding is poured into a container 4 through this liquid feeding line 5.

[0050] The controlled-atmosphere supply line 8 is introduced into the film production room 1, and a controlled atmosphere (here gaseous helium) is supplied to the film production room 1 by this controlled-atmosphere introduction line 8 from the controlled-atmosphere source of supply 9.

[0051] In the film production room 1, the exhaust air line 11 is open for free passage, and evacuation is made at it by operation of evacuation equipment 12 in which the film production room 1 minded this evacuation line 11.

[0052] Hereafter, the process which forms an amorphous silicon film in glass-substrate B is explained using this equipment 100. First, after carrying out arrival at a field of the glass-substrate B (glass substrate of the 20cmx20cm size which is the example of a large-sized substrate here) to the up heater 3, the film production room 1 is sealed and the film production room 1 is evacuated to 10<sup>-7</sup>torr with evacuation equipment 12 in this state. After evacuating, the controlled-atmosphere source of supply 9 to a controlled atmosphere is introduced in the film production room 1 until the internal pressure in the film production room 1 serves as 10kPa(s). Next, the liquid raw material A is supplied to the container 4 in the film production room 1 from the source 6 of liquid feeding. The liquid raw material A is supplied until it fills a container 4 mostly.

[0053] In this state, the up heater 3 is worked, and the temperature is maintained, after heating glass-substrate B to 350 degrees C which is the temperature suitable for Heat CVD. After heating of glass-substrate B, simultaneous, or heating, the lower heater 2 is worked, the temperature up of the liquid raw material A in a container 4 is carried out to 200 degrees C which is the temperature more than the boiling point, and the solution temperature is maintained. Then, the solution temperature raw material A evaporates and the evaporation object is sprayed on glass-substrate B arranged above a container 4 through up opening 4a. Since temperature maintenance of the glass-substrate B is carried out at the temperature (350 degrees C) suitable for making an amorphous silicon deposit in heat CVD at the up heater 3 at this time, the evaporation object sprayed is deposited on the front face of glass-substrate B as an amorphous silicon film with Heat CVD. The thickness of an amorphous silicon film is controllable by adjusting an assembly time. Here, the assembly time was set up until the thickness of an amorphous silicon film was set to an average of 1.22 micrometers.

[0054] Thus, when the thickness change within the field of the amorphous silicon film (1.22 micrometers of average thickness) formed in glass-substrate B was measured, it is the 1.32 micrometers of the maximum thickness, and the 1.14 micrometers of the minimum thickness, and has checked that it was the amorphous silicon film to which the thickness from which standard deviation was set to 0.06 was equal.

[0055] The following manufacture methods were enforced as an example of comparison of the [example of comparison] example 1. That is, in this example of comparison, the equipment 200 shown in drawing 2 was used as experiment equipment. Although this equipment 200 of the point of having the film production room 1, the up heater 3 which attaches glass-substrate B, the liquid feeding line 5, the source 6 of liquid feeding, the controlled-atmosphere introduction line 8, the controlled-atmosphere source of supply 9, the exhaust air line 11, and evacuation equipment 12 is the same as the equipment 100 used in the example 1, it is different the following point. That is, this equipment 200 is equipped with the raw material evaporation section 13 and the evaporation object jet section 14. The raw material evaporation section 13 is formed in the exterior of the film production room 1, is made to evaporate by heating the liquid raw material A supplied from the source 6 of liquid feeding, and supplies the evaporation object



to the evaporation section jet section 14. The evaporation object jet section 14 is formed in the film production room 1, counters with the up heater 3 and is arranged. The evaporation object jet section 14 is equipped with exhaust nozzle 14a which turns an evaporation object to the up heater 3 side, and is spouted. Two or more exhaust nozzle 14a is prepared.

[0056] Hereafter, the process which forms an amorphous silicon film in glass-substrate B is explained using this equipment 200. First, after carrying out arrival at a field of the glass-substrate B (glass substrate of the 20cmx20cm size same here as an example 1) to the up heater 3, the film production room 1 is sealed and the film production room 1 is evacuated to 10-7torr with evacuation equipment 12 in this state. After evacuating, the controlled-atmosphere source of supply 9 to a controlled atmosphere is introduced in the film production room 1 until the internal pressure in the film production room 1 serves as 10kPa(s).

[0057] In this state, the up heater 3 is worked, and the temperature is maintained, after heating glass-substrate B to 350 degrees C which is the temperature suitable for Heat CVD. Supply the liquid raw material A to the raw material evaporation section 13 from the source 6 of liquid feeding after heating of glass-substrate B, simultaneous, or heating, it is made to evaporate here, and glass-substrate B arranged above the evaporation object jet section 14 is sprayed through exhaust nozzle 14a in which the evaporation object jet section 14 has the evaporation object. Since temperature maintenance of the glass-substrate B is carried out at the temperature (350 degrees C) which was suitable for deposition of the amorphous silicon by heat CVD at the up heater 3 at this time, the evaporation object sprayed is deposited on the front face of glass-substrate B as an amorphous silicon film with Heat CVD. The thickness of an amorphous silicon film is controllable by adjusting an assembly time. Here, the assembly time was set up until the thickness of a silicon film was set to an average of 1.30 micrometers.

[0058] Thus, when the thickness change within the field of the amorphous silicon film (1.30 micrometers of average thickness) formed in glass-substrate B was measured, it is the 1.47 micrometers of the maximum thickness, and the 1.16 micrometers of the minimum thickness, and standard deviation was set to 0.10.

[0059] By this example of comparison, in the example 1, the standard deviation of thickness is 0.06 so that clearly, and it has checked that thickness had gathered compared with the example of comparison whose standard deviation is 0.10. This is considered to be based on the following reasons. That is, in the example 1, the blasting area (effective-area product) up opening 4a is equivalent to the area of the film forming face of glass-substrate B, or since the evaporation object is sprayed towards glass-substrate B from up opening 4a of a container 4 which has a size beyond it, an evaporation object accumulates on a glass substrate uniformly. On the other hand, in the example of comparison, since the evaporation object is sprayed towards glass-substrate B from two or more exhaust nozzle 14a, as a result of blasting's becoming uneven a little to glass-substrate B, it is thought that the thickness of an amorphous silicon film will stop gathering.

[0060] In the [example 2] this example, the equipment 300 shown in drawing 3 as experiment equipment was used. This equipment 300 has the film production room 20 and the application room 21 by which the parallel arrangement was carried out mutually. The film production room 20 and the application room 21 are divided by the gate valve 22 free [ opening and closing ]. The lower heater 23 and the up heater 24 are formed in the pars basilaris ossis occipitalis and the ceiling section in the film production room 20, respectively. These heaters 23 and 24 are carrying out the shape of a field, and opposite arrangement is carried out. [ each other ] the up heater 24 -- the alienation between the lower heaters 23 -- driving gear 24b which adjusts an interval is attached

[0061] The installation sides 23a and 24a are formed in the opposed face of these heaters 23 and 24, respectively, and arrival at a field of a glass substrate B1 and B-2 is carried out to these installation sides 23a and 24a, respectively. therefore, the heaters 23 and 24 -- opposite arrangement of the glass substrate B1 and B-2 by which arrival at a field is carried out to each is mutually carried out along a parallel direction

[0062] Receipt arrangement of the coaters (spin coater etc.) 25 is carried out at the application room 21. Moreover, the liquid feeding line 26 is introduced into the application room 21. While the outer edge

connects the liquid feeding line 26 with the source 27 of liquid feeding, the edge has faced substrate installation side 25a of a coater 25 from the upper part, and the liquid raw material A stored in the source 6 of liquid feeding is dropped on substrate installation side 25a of a coater 25 through this liquid feeding line 5.

[0063] The controlled-atmosphere introduction line 28 is introduced into the film production room 20, and a controlled atmosphere (here gaseous helium) is supplied to the film production room 20 by this controlled-atmosphere introduction line 28 from the controlled-atmosphere source of supply 29.

[0064] In the film production room 20 and the application room 21, the exhaust air lines 30A and 30B are open for free passage, respectively, and evacuation is made at them by operation of evacuation equipment 31 in which the film production room 20 and the application room 21 minded these evacuation lines 30A and 30B.

[0065] Hereafter, the process which forms an amorphous silicon film in glass-substrate B is explained using this equipment 300. First, it is the 1st glass substrate B1 (here) to substrate installation side 25a of a coater 25. While laying the glass substrate of the 20cmx20cm size which is the example of a large-sized substrate After carrying out arrival at a field of the 2nd glass-substrate B-2 (it has the size equivalent to the 1st glass substrate B1) to installation side 24a of the up heater 24 The film production room 20 and the application room 21 are sealed (the gate valve 22 opens wide), and the film production room 20 and the application room 21 are evacuated to 10-7torr with evacuation equipment 31 in this state. After evacuating, it introduces into the film production room 20 and the application room 21 until internal pressure serves as 10kPa(s) from the controlled-atmosphere source of supply 29 in a controlled atmosphere. Next, the liquid raw material A is dropped from the liquid feeding line 26 to the 1st glass substrate B1 on substrate installation side 25a, and this is uniformly applied all over glass-substrate Bof  
\*\* 1stl by the coater 25.

[0066] In this state, the up heater 24 is worked, and the temperature is maintained, after heating 2nd glass-substrate B-2 to 350 degrees C which is the temperature suitable for deposition of the amorphous silicon by heat CVD. And the 1st glass substrate B1 (finishing [ a liquid raw material A application ]) is removed from a coater 25, and it conveys to the film production room 20, and lays on installation side 23a of the lower heater 23, and a gate valve 22 is closed. At this time, the up heater 24 is raised to a position in readiness by driving gear 24b so that the lower heater 23 can be equipped with the 1st glass substrate B1. And after equipping the lower heater 23 with the 1st glass substrate B1, the up heater 24 is again dropped by driving gear 24b to the opposite position of both the glass substrates B1 that are the usual film production positions, and B-2.

[0067] After carrying in the 1st glass substrate B1 to the film production room 20 and closing a gate valve 22, the lower heater 2 is worked, the 1st glass substrate B1 is heated until it becomes 350 degrees C by the programming rate 200 degrees C/m, and the substrate temperature is maintained. Then, the liquid raw material (high order silane) applied to the 1st glass substrate B1 decomposes, and an amorphous silicon film is formed in the 1st glass substrate B1 of the decomposed high order silane. On the other hand, the high order silane evaporated at the time of decomposition of a high order silane is sprayed on 2nd glass-substrate B-2 by which opposite arrangement was carried out. Since 2nd glass-substrate B-2 is heated by the temperature (for example, 350 degrees C) suitable for forming an amorphous silicon film with Heat CVD, in 2nd glass-substrate B-2, deposition of the amorphous silicon by the heat CVD which used the sprayed evaporation object as the raw material arises, and an amorphous silicon film is formed.

[0068] The thickness of an amorphous silicon film is controllable by adjusting an assembly time. Here, the assembly time was set up until the thickness of the amorphous silicon film by the side of the 1st glass substrate B1 was set to an average of 0.30 micrometers.

[0069] thus, the place which measured the thickness of the 1st, the 2nd glass substrate B1, and the amorphous silicon film formed in B-2 -- the average thickness of the amorphous silicon film by the side of the 1st glass substrate B1 -- 0.30 micrometers -- it is -- it receives, the average thickness of the amorphous silicon film by the side of the 2nd glass substrate B3 is 0.32 micrometers, and it has checked that both the amorphous silicon film was almost equal thickness

[0070] In this example, in being able to form an amorphous silicon film in the 1st, the 2nd glass substrate B1, and B-2 at once and a throughput's becoming high, the use efficiency of a liquid raw material is also going up. Moreover, at the 2nd glass-substrate B-2 side which forms the amorphous silicon film with the heat CVD using the evaporation object, where the whole film forming face surface is being worn with the 1st glass substrate B1, blasting of an evaporation object is performed. This is also equalizing the thickness of the amorphous silicon film formed by Heat CVD, as a result of blasting of an evaporation object becoming equal.

[0071] [Example 3] In this example, the equipment 100 shown in drawing 1 was used as experiment equipment, and the amorphous silicon film was formed in glass-substrate B by the same method as an example 1. Storing the mixed gas of a phosphine (it becomes a doping reagent) and hydrogen in the controlled-atmosphere source of supply 9, having introduced this mixed gas into the film production room 1 through the controlled-atmosphere introduction line 8, and having produced the film in the atmosphere of this mixed gas differs from an example 1.

[0072] It was checked that the amorphous silicon film of 1.20 micrometers of average thickness doped by n type had been formed on glass-substrate B by such manufacture method.

[0073] [Example 4] In this example, the equipment 100 shown in drawing 1 was used as experiment equipment, and the amorphous silicon film was formed in glass-substrate B by the same method as an example 1. Storing the mixed gas of a diboron hexahydride (it becomes a doping reagent) and hydrogen in the controlled-atmosphere source of supply 9, having introduced this mixed gas into the film production room 1 through the controlled-atmosphere introduction line 8, and having produced the film in the atmosphere of this mixed gas differs from an example 1.

[0074] It was checked that the amorphous silicon film of 1.25 micrometers of average thickness doped by p type had been formed on glass-substrate B by such manufacture method.

[0075] [Example 5] In this example, the equipment 300 shown in drawing 3 was used as experiment equipment, and the amorphous silicon film was formed in glass-substrate B by the same method as an example 2. Storing the mixed gas of a diboron hexahydride (it becomes a doping reagent) and hydrogen in the controlled-atmosphere source of supply 29, having introduced this mixed gas into the film production room 20 and the application room 21 through the controlled-atmosphere introduction line 28, and having produced the film in the atmosphere of this mixed gas differs from an example 3.

[0076] It was checked that the amorphous silicon film doped by p type with which average thickness was set to 0.30 micrometers (the 1st glass-substrate B1 side) and 0.32 micrometers (2nd glass-substrate B-2 side), respectively had been formed on the 1st, the 2nd glass substrate B1, and B-2 by such manufacture method, respectively.

[0077] [Example 6] In this example, the solar battery shown in drawing 4 was produced by using the equipment 100 shown in drawing 1 as experiment equipment, and enforcing the same method as examples 1, 3, and 4 one by one. Here, the glass substrate B3 in which the transparent-electrode film (SnO<sub>2</sub>) 40 was formed was beforehand used as a silicon \*\*\*\* organizer.

[0078] First, p type amorphous silicon film (P type a-Si layer) 41 of 20nm of thickness doped by p type is formed on the transparent-electrode film 40 by enforcing the same method as an example 4 to a glass substrate B3. Next, i type amorphous silicon film (i type a-Si layer) 42 of 410nm of thickness is formed on p type amorphous silicon film 41 by enforcing the same method as an example 1 to a glass substrate B3. Next, n type amorphous silicon film (n type a-Si layer) 43 of 20nm of thickness is formed on i type amorphous silicon film 42 by enforcing the same method as an example 3 to a glass substrate B3. And after forming n type amorphous silicon film 43, a glass substrate B3 is picked out from equipment 100, and an amorphous-silicon solar cell is completed by forming the rear-face electrode 44 which consists of silver on n type amorphous silicon film 43 by the resistance heating evaporation system (illustration ellipsis).

[0079] As a result of investigating the property of this solar battery, the conversion efficiency was 6.5%, and even if compared with the conventional amorphous-silicon solar cell, it has checked that the property of being equal was acquired.

[0080] In addition, although this invention was carried out in the solar battery in the above-mentioned

example 6, it cannot be overemphasized that it can be similarly carried out not only in a solar battery but in other photoelectrical inverters that this invention can be carried out, and it can carry out similarly in electron devices, such as LSI and TFT, further.

[0081] Moreover, this invention cannot be overemphasized by that it can carry out similarly in the formation method of silicon films of other structures, such as a polycrystal silicon film, in addition to this, although the method of forming an amorphous silicon film was made into the example as a silicon film and this invention was explained in each example mentioned above.

[0082] Moreover, in the example 1 mentioned above, although up opening 4a of the container 4 of the wide mouth configuration where the upper limit was opened wide and where the depth is shallow was used as the gas diffuser as an example of a gas diffuser, a gas diffuser is not limited to such a thing, and if it has a size beyond it, it cannot be overemphasized by equivalent to the area of the film forming face of a silicon \*\*\*\* organizer, or that you may be what thing.

[0083]

[Effect of the Invention] According to this invention, the following effects are done so as mentioned above.

[0084] In the claim 1, the evaporation object became possible [ spraying uniformly ] to the film forming face. Therefore, it equalized regardless of the size of the film surface product to form, and by this, the rate of excellent-article-izing of thickness of the silicon film to form in a large-sized silicon \*\*\*\* organizer improved, and it was able to attain the part and low-cost-ization.

[0085] In the claim 2, since an impurity was no longer contained hardly in the liquid raw material, contamination of the silicon film by these impurities stops having almost occurred, and the electrical property of the part and a silicon film improved.

[0086] In a claim 3, a silicon film can be simultaneously formed now in the 1st and 2nd silicon \*\*\*\* organizer by disassembly of the applied liquid raw material, and evaporation of the liquid raw material accompanying it. In the throughput at the time of manufacture becoming high by this, the use efficiency of a liquid raw material also improved, and low-cost-ization was able to be attained.

[0087] In the claim 4, since an impurity was no longer contained hardly in the liquid raw material, contamination of the silicon film by these impurities stops having almost occurred, and the electrical property of the part and a silicon film improved.

[0088] In a claim 5, it becomes possible to carry out this invention also to the various electronic parts (solar battery) which need the silicon film with which a desired conductivity type can be given now to the silicon film created, and the conductivity type was given.

[0089] In a claim 6, an operation of the claims 1-5 mentioned above at the time of manufacture of a solar battery and an effect can be demonstrated now, and low-cost-ization can be attained now with improvement in the electrical property of a solar battery.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The formation method of the silicon film characterized by providing the following. Equivalent to area or the process which the film forming face is made to counter and arranges a silicon \*\*\*\* organizer to the gas diffuser which has a size beyond it of the film forming face of a silicon \*\*\*\* organizer. The process which the gas which makes a high order silane a principal component is turned to the aforementioned film forming face from the aforementioned gas diffuser, and sprays, is made to decompose the sprayed gas on the aforementioned film forming face, and forms a silicon film.

[Claim 2] It is the formation method of the silicon film characterized by being the evaporation object of a high order silane which is the formation method of a silicon film according to claim 1, and by which the aforementioned gas is expressed with general formula  $\text{SiH}_{2n+2}$  or  $\text{SiH}_{2n}$  ( $n$  is the integer of  $3 \leq n \leq 7$ ).

[Claim 3] The formation method of the silicon film characterized by providing the following. The process which a mutual film forming face is made to counter and arranges the 2nd silicon \*\*\*\* organizer to this 1st silicon \*\*\*\* organizer after applying to the film forming face of the 1st silicon \*\*\*\* organizer the liquid raw material which makes a high order silane a principal component. The process which is made to disassemble the evaporation object of the liquid raw material produced by this decomposition reaction on the film forming face of the 2nd silicon \*\*\*\* organizer, and forms a silicon film while forming a silicon film in the 1st silicon \*\*\*\* organizer by the decomposition reaction of the aforementioned liquid raw material.

[Claim 4] It is the formation method of the silicon film characterized by being the liquefied object of a high order silane which is the formation method of a silicon film according to claim 3, and by which the aforementioned liquid raw material is expressed with general formula  $\text{SiH}_{2n+2}$  or  $\text{SiH}_{2n}$  ( $n$  is the integer of  $3 \leq n \leq 7$ ).

[Claim 5] The formation method of the silicon film which is the formation method of the silicon film a publication 4 either, and is characterized by adding a claim 1 or the additive which gives a desired conductivity type into film production atmosphere at the aforementioned high order silane.

[Claim 6] It is the manufacture method of the solar battery characterized by forming a monostromatic at least by the formation method of a claim 1 or one silicon film of 5 among each semiconductor layer which constitutes a solar battery.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-12465

(P2000-12465A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L	21/205	H 0 1 L 21/205	4 G 0 7 2
C 0 1 B	33/02	C 0 1 B 33/02	D 4 K 0 3 0
C 2 3 C	16/24	C 2 3 C 16/24	5 F 0 4 5
H 0 1 L	31/04	H 0 1 L 31/04	X 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-174268

(22) 出願日 平成10年6月22日 (1998.6.22)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 高寺 勉

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 福山 恵一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100086737

弁理士 岡田 和秀

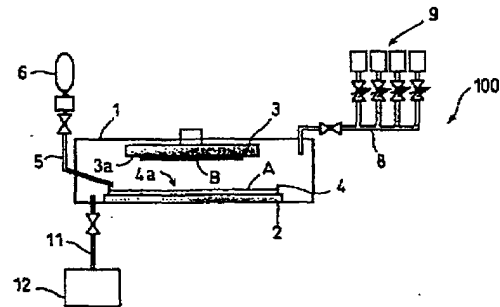
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン膜の形成方法及び太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特性の優れたシリコン膜および太陽電池を、安価に製造する。

【解決手段】 ガラス基板Bの膜形成面の面積と同等もしくはそれ以上の大きさを有するガス吹き出し口4aに対して、ガラス基板Bをその膜形成面を対向させて配置したうえで、高次シランを主成分とするガスをガス吹き出し口4aから膜形成面に向けて吹き付けてシリコン膜を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン膜被形成体の膜形成面の面積と同等もしくはそれ以上の大きさを有するガス吹き出し口に対して、シリコン膜被形成体をその膜形成面を対向させて配置する工程と、

高次シランを主成分とするガスを前記ガス吹き出し口から前記膜形成面に向けて吹き付け、吹き付けたガスを前記膜形成面上で分解させてシリコン膜を形成する工程と、

を含むことを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項2】 請求項1記載のシリコン膜の形成方法であって、

前記ガスは、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或いは $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$  ( $n$ は $3 \leq n \leq 7$ の整数)で表される高次シランの気化物であることを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項3】 第1のシリコン膜被形成体の膜形成面に、高次シランを主成分とする液体原料を塗布したうえで、この第1のシリコン膜被形成体に、第2のシリコン膜被形成体を互いの膜形成面を対向させて配置する工程と、

前記液体原料の分解反応により第1のシリコン膜被形成体にシリコン膜を形成する一方、この分解反応により生じる液体原料の気化物を第2のシリコン膜被形成体の膜形成面上で分解させてシリコン膜を形成する工程と、を含むことを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項4】 請求項3記載のシリコン膜の形成方法であって、

前記液体原料は、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或いは $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$  ( $n$ は $3 \leq n \leq 7$ の整数)で表される高次シランの液体であることを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1ないし4いずれか記載のシリコン膜の形成方法であって、

製膜雰囲気中に、前記高次シランに所望の導電型を与える添加物を添加することを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項6】 太陽電池を構成する各半導体層のうち、少なくとも一層は、請求項1ないし5のいずれかのシリコン膜の形成方法により形成することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主としてLSI、薄膜トランジスタ、太陽電池、および感光体として用いられるシリコン膜の形成方法、および太陽電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、多結晶シリコン膜やアモルファスシリコン膜の形成方法としては、 $\text{SiH}_4$ または $\text{Si}_2\text{H}_6$ のようなシランガスをを用いた熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、プラズマCVD法、光CVD法等が

利用されている。すなわち、これらの堆積法は、原料ガスとしてのシランガスが分解するような熱エネルギーや電気エネルギー、光エネルギーによりシランガスを分解させてシリコン膜被形成体上にシリコンの堆積膜を形成する方法であり、一般には多結晶シリコン膜では熱CVD法、アモルファスシリコン膜ではプラズマCVD法が広く用いられて、事業化されている。

【0003】しかしながら、これらの方法には次のような不都合があった。すなわち、プラズマCVD法においては、プラズマの制御が難しく、荷電粒子の衝突による膜質の劣化、デバイスにおける界面状態の劣化等のアモルファスシリコン膜の物性上の問題点が生じるうえに、高周波発生装置等の複雑で高価な装置が必要となっていた。

【0004】光CVD法では、光源からの光を透過窓を通して導入するために、光分解によって生じたシリコンの一部が透過窓の内側に付着して照射光を吸収し、これによって反応ガスへの照射光強度が著しく低下していた。

【0005】熱CVD法では、アモルファスシリコン膜を製膜する場合、原料ガスにモノシラン ( $\text{SiH}_4$ ) を用いると、基板温度を $600 \sim 650^\circ\text{C}$ の高温にする必要があり、膜中の構造欠陥を補償する結合水素量が極めて少なく、膜の特性が良好なものにならなかった。

【0006】これらの不都合を解消可能な第1の方法として、高次シランガスをを用いた熱CVD法があり、この方法としては、従来から、高次シランガスを大気圧以上の圧力下で熱分解する方法 (例えば、特公平4-62073号公報)、環状シランガスを熱分解する方法 (例えば、特公平5-469号公報)、分岐シランガスをを用いる方法 (例えば、特開昭60-26665号公報)、トリシラン以上の高次のシランガスを $480^\circ\text{C}$ 以下で熱CVDを行う方法 (例えば、特公平5-56852号) 等が提案されている。

【0007】また、このような課題を解決可能な第2の方法として、従来から、気相反応ではなくシリコン膜となる液体化合物をシリコン膜被形成体上に塗布して熱分解させることによって、シリコン膜を形成する方法が提案 (例えば、特開平7-267621号、特開平9-237927号) されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記第1の方法 (高次シランを用いた熱CVD法) には、原料ガスをチャンバー外から吹き出しノズルを経由して導入するために、特に、大面積基板において、膜厚の揃った均質なシリコン膜が得られないという課題があった。

【0009】また、第2の方法 (塗布した液体化合物の熱分解によりシリコン膜を形成する方法) には、シリコン膜を形成するまでの工程においてかなりの量の液体化合物の蒸発が起こるために、シリコン膜原料の利用効率

が悪く、その分、製造コストを悪化させる原因になるという課題があった。さらには、液体化合物を溶媒に溶解した状態で塗布する場合には、溶媒中に含まれるドーピング剤以外の不純物によってシリコン膜が汚染されるという課題があった。

【0010】したがって、本発明においては、これらの課題を解決して、特性の優れたシリコン膜および太陽電池を、安価に製造することを目的としている。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、次のような手段によって、上述した課題の解決を達成している。

【0012】請求項1では、シリコン膜被形成体の膜形成面の面積と同等もしくはそれ以上の大きさを有するガス吹き出し口に対して、シリコン膜被形成体をその膜形成面を対向させて配置する工程と、高次シランを主成分とするガスを前記ガス吹き出し口から前記膜形成面に向けて吹き付け、吹き付けたガスを前記膜形成面上で分解させてシリコン膜を形成する工程とを含むことに特徴を有しており、これにより次のような作用を有する。すなわち、膜形成面に対してガスが滴漏なく均一に吹き付けられた状態で分解することになり、形成されるシリコン膜の膜厚が膜形成面積の大小に関係なく均一化する。

【0013】請求項2では、請求項1に係るシリコン膜の形成方法であって、前記ガスは、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或いは $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$  ( $n$ は $3 \leq n \leq 7$ の整数)で表される高次シランの気化物であることに特徴を有しており、これにより次のような作用を有する。すなわち、ガス中に不純物がほとんど含まれなくなるので、これら不純物によるシリコン膜の汚染がほとんど発生しなくなる。

【0014】請求項3では、第1のシリコン膜被形成体の膜形成面に高次シランを主成分とする液体原料を塗布したうえで、この第1のシリコン膜被形成体に、第2のシリコン膜被形成体を互いの膜形成面を対向させて配置する工程と、前記液体原料の分解反応により第1のシリコン膜被形成体にシリコン膜を形成する一方、この分解反応により生じる液体原料の気化物を第2のシリコン膜被形成体の膜形成面で分解させてシリコン膜を形成する工程とを含むことに特徴を有しており、これにより次のような作用を有する。すなわち、塗布した液体原料の分解、およびそれに伴って発生する液体原料の気化物の分解により、第1、第2のシリコン膜被形成体に同時にシリコン膜を形成することができるようになる。

【0015】請求項4では、請求項3記載のシリコン膜の形成方法であって、前記液体原料は、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或いは $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$  ( $n$ は $3 \leq n \leq 7$ の整数)で表される高次シランの液状体であることに特徴を有しており、これにより次のような作用を有する。すなわち、液体原料中に不純物がほとんど含まれなくなるので、これら不純物によるシリコン膜の汚染がほとんど発生しなくなる。

る。

【0016】請求項5では、請求項1ないし4のいずれか記載のシリコン膜の形成方法であって、前記液体原料の気化雰囲気、前記高次シランに所望の導電型を与える添加物を添加することに特徴を有しており、これにより次のような作用を有する。すなわち、作成されるシリコン膜に所望の導電型を付与することができるようになる。

【0017】請求項6では、太陽電池を構成する各半導体層のうち、少なくとも一層は、請求項1ないし5のいずれかのシリコン膜の形成方法により形成することに特徴を有しており、これにより次のような作用を有する。すなわち、太陽電池の製造時に上述した請求項1～5の作用を発揮させることができるようになる。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

【0019】本発明における液体原料の主成分となる高次シランは、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或いは $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$  ( $n$ は $3 \leq n \leq 7$ の整数)で表されるものであって、これら高次シランを液体状にして液体原料に含有させている。このような高次シランの例を挙げると、トリシラン $[\text{Si}_3\text{H}_8]$ 、テトラシラン $[\text{Si}_4\text{H}_{10}]$ 、ペンタシラン $[\text{Si}_5\text{H}_{12}]$ 、ヘキサシラン $[\text{Si}_6\text{H}_{14}]$ 、ヘプタシラン $[\text{Si}_7\text{H}_{16}]$ 、シクロトリシラン $[\text{Si}_3\text{H}_6]$ 、シクロテトラシラン $[\text{Si}_4\text{H}_8]$ 、シクロペンタシラン $[\text{Si}_5\text{H}_{10}]$ 、シクロヘキサシラン $[\text{Si}_6\text{H}_{12}]$ 、シクロヘプタシラン $[\text{Si}_7\text{H}_{14}]$ 等あるいはこれらの異性体がある。また、本発明でいう高次シランは、上記化合物自体の他、その各種混合物も含んでいる。

【0020】また、シリコン膜被形成体としての基板や、原料導入容器の材料としては、シリコン等の半導体材料、ガラス、金属、セラミックス、耐熱性高分子等の材料が挙げられる。

【0021】本発明のシリコン膜の形成方法は以下の通りである。

#### 【0022】第1の方法

第1の方法では、次に示す工程を含んでいる。

【0023】第1の工程では、まず、開口面積(気化物の吹き付け面積に相当する)を基板表面の面積と同等もしくはそれ以上にした開口(ガス吹き出し口となる)を有する容器を準備し、この容器を製膜室内に載置する。そして、シリコン膜被形成体である基板を製膜室内に搬入し、さらに、基板を、その膜形成面が容器の開口に対向するように配置する。

【0024】第2の工程では、基板を熱CVDを実施するのに適した温度(例えば $350^\circ\text{C}$ )に加熱するとともに、液体原料を高次シランの沸点以上まで昇温させる。すると、液体原料の昇温処理により、液体原料から高次シラン成分が気化し、その気化物が容器開口から吹き出



して、基板に吹き付けられる。このとき、基板は熱CVDを実施するのに適した温度（例えば350℃）に加熱されている。そのため、気化物を原料にした熱CVD法によるシリコンの堆積が生じて、基板の膜形成面にシリコン膜が形成される。

【0025】この方法は、開口面積を基板表面の面積と同等もしくはそれ以上にした容器の開口に対して、基板を、その膜形成面が対向するように配置しているので、気化物が基板の膜形成面の略垂線方向に沿って基板に満遍なく吹き付けられるので、シリコン膜の膜厚が均一化する。

#### 【0026】第2の方法

第1の方法で述べたように、液体原料をその沸点以上に昇温することにより高次シラン成分を気化させた後、熱CVD法により基板上にシリコン膜を形成することが可能であるが、液体原料を基板に塗布したのち昇温過程を経させることによって、塗布した液体原料中の高次シランを分解反応させてシリコン膜を形成することも可能である。

【0027】そこで、第2の方法では、次のような工程を含むことで、一度に複数の基板にシリコン膜を形成している。

【0028】第1の工程では、同等の大きさを有する第1の基板、第2の基板からなる一対の基板のうちの一の基板（第1の基板）の膜形成面に上述した第1の方法と同様の液体原料を塗布したうえで、これら基板を、その膜形成面を対向配置させた状態で、製膜室に収納する。

【0029】第2の工程では、塗布した液体原料が熱分解する温度以上に第1の基板を加熱させるとともに、熱CVDを実施するのに適した温度（例えば350℃）まで第2の基板を加熱する。これにより、塗布した液体原料中の高次シランを分解させて、分解させた高次シランによって第1の基板にシリコン膜を形成する。

【0030】一方、高次シランの分解時に、気化する高次シランは対向配置された第2の基板に吹き付けられる。第2の基板は熱CVDを実施するのに適した温度（例えば350℃）に加熱されているので、第2の基板では、吹き付けられた気化物を原料にした熱CVD法によるシリコンの堆積が生じてシリコン膜が形成される。

【0031】この方法では、第1、第2の基板に一度にシリコン膜を形成することができ、スループットが高くなるうえ、液体原料の利用効率も上昇する。また、気化物を利用した熱CVDによりシリコン膜が形成される第2の基板側では、その膜形成面全面が第1の基板により覆われた状態で、気化物の吹き付けが行われる。これにより、気化物の吹き付けが均等になる結果、熱CVDによって形成されるシリコン膜の膜厚が均一化する、という第1の方法と同様の効果を発揮できる。

【0032】なお、第1の基板（液体原料塗布基板）に

形成されるシリコン膜の膜形状（膜厚等）と、第2の基板に形成されるシリコン膜の膜形状（膜厚等）とを均一化するためには、液体原料の塗布量、基板の離間距離、昇温温度、昇温時間、雰囲気ガスの圧力等のパラメータを適宜制御すればよいが、このような制御は、製膜室の容積や形状等に関連したものである。そのため、製膜室毎に、予め各種実験を実施して、所望の膜厚になる上記パラメータを設定しておけばよい。

【0033】また、液体原料を塗布する方法としては、スピコート法、ディップコート法、スプレーコート法、バーコート法、カーテンコート法等があるが、特に限定されない。

【0034】以上説明した第1、第2の方法において、液体原料として、一般式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或いは $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$ （ $n$ は $3 \leq n \leq 7$ の整数）で表される高次シランの液状体そのもの（異性体や異なる高次シランの混合物を含む）を用いれば、液体原料中に不純物が含有されることがなくなり、これら不純物によるシリコン膜の汚染がほとんど発生しなくなる。

【0035】以上説明した第1、第2の方法で作製するシリコン膜に導電性を付与する場合には次のようにすればよい。すなわち、p型の導電性を付与する場合には、ホウ素[B]、アルミニウム[Al]、ガリウム[Ga]、インジウム[In]、タリウム[Tl]といった周期律表第3族元素を含む化合物を製膜雰囲気中に添加すればよい。また、n型の導電性を付与する場合には、リン[P]、砒素[As]、アンチモン[Sb]、ビスマス[Bi]といった周期律表第5族原子を含む化合物を製膜雰囲気中に添加すればよい。

【0036】これら化合物の具体例をいえば、次の通りである。すなわち、周期律表第3族の原子を含有する物質としては、ジボラン $[\text{B}_2\text{H}_6]$ 、テトラボラン $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$ 、ペンタボラン $[\text{B}_5\text{H}_9]$ 、ヘキサボラン $[\text{B}_6\text{H}_{10}]$ 、デカボラン $[\text{B}_{10}\text{H}_{14}]$ 、トリメチルホウ素 $[\text{B}(\text{CH}_3)_3]$ 、トリエチルホウ素 $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 、トリフェニルホウ素 $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 等が挙げられる。また、周期律表第5族の原子を含有する物質としては、ホスフィン $[\text{PH}_3]$ 、ジホスフィン $[\text{P}_2\text{H}_4]$ 、トリメチルホスフィン $[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ 、トリエチルホスフィン $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 、トリフェニルホスフィン $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 、アルシン $[\text{AsH}_3]$ 、トリメチルアルシン $[\text{As}(\text{CH}_3)_3]$ 、トリエチルアルシン $[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 、トリフェニルアルシン $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 、スチビン $[\text{SbH}_3]$ 、トリメチルスチビン $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]$ 、トリエチルスチビン $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ 、トリフェニルスチビン $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 等が挙げられる。

【0037】なお、半導体原料に対するドーパント源となる化合物の添加量は、形成すべき半導体薄膜の必要な不純物濃度にもよるが、一般的には液体原料中の全シリ

コン原子数に対する不純物原子数が0.1~10%程度となる量が好ましい。

【0038】次に、本発明のシリコン膜の形成方法を用いた太陽電池の製造方法の一例について、説明する。

【0039】その製法の概略は次の通りである。すなわち、上記した第1ないし第2の方法で形成した周期律表第3族原子を含んだシリコン膜をp層とし、同様の方法で形成した周期律表第5族原子を含んだシリコン膜をn層とし、不純物を含有しない高次シランから上記方法と同様に形成したシリコン膜をi層として、電極のついた基板（基板が導電性の場合は電極不要）上に積層し、その上に電極を作製する。

【0040】その製法の詳細は次の通りである。すなわち、ガラス基板の上にアモルファスシリコン太陽電池を作製するには、まず、ガラス基板に $\text{SnO}_2$ 等の透明導電膜を形成する。そして、ボロン等の周期律表第3族に属する原子を含有する添加物が添加された高次シランを主成分とする液体原料を透明電極膜上に塗布する。さらに、ガラス基板に対して加熱処理等の処理を施すことで塗布した液体原料を分解反応させ、これにより、透明電極膜上に、p型a-Si層（周期律表第3族に属する原子からなる不純物がドーパされたシリコン膜）を形成する。

【0041】次に、不純物が添加されていない高次シランを主成分とする液体原料を用意し、この液体原料をp型a-Si層上に塗布する。さらに、ガラス基板に対して加熱処理等の処理を施すことで、塗布した液体原料を分解反応させてp型a-Si層上にi型a-Si層を形成する。

【0042】さらに、リン等の周期律表第5族に属する原子を含有する添加物が添加された高次シランを主成分とする液体原料を用意し、この液体原料をi型a-Si層上に塗布する。そして、ガラス基板に対して加熱処理等を施すことで塗布した液体原料を分解反応させ、これによりi型a-Si層上に、n型a-Si層（周期律表第5族に属する原子からなる不純物がドーパされたシリコン膜）を形成する。

【0043】次に、銀（Ag）等の裏面電極をn型a-Si層上に形成することで、アモルファスシリコン太陽電池が完成する。

【0044】結晶系太陽電池を作製する場合には、リン等の周期律表第5族に属する原子を含有する添加物が添加された高次シランを主成分とする液体原料を用意し、この液体原料をp型結晶Si基板表面上に塗布する。そして、p型結晶Si基板に対して加熱処理等の処理を施すことで塗布した液体原料を分解反応させ、これにより、p型結晶Si基板上にn型poly-Si層（周期律表第5族原子からなる不純物がドーパされたシリコン膜）を形成する。

【0045】次に、n型poly-Si層上にTi/Pd/Ag電極を形成する一方、p型結晶Si基板の裏面にAl電極

を形成することで、結晶系太陽電池が完成する。

#### 【0046】実施例

次に、本発明の実施例を説明する。なお、以下、説明する各実施例では、液体原料として、テトラシラン約25wt. %、ペンタシラン約40wt. %、ヘキサシラン約20wt. %、ヘプタシラン約15wt. %をそれぞれ含有する混合物からなる液体原料Aを使用し、この液体原料Aを用いてガラス基板にシリコン膜を形成した。

【0047】〔実施例1〕本実施例では、実験装置として図1に示す装置100を使用した。この装置100は製膜室1を有している。製膜室1内の底部と天井部とには、それぞれ下部ヒータ2と上部ヒータ3とを設けている。これらヒータ2、3は面状をしており、互に対向配置されている。下部ヒータ2上には、液体原料Aを溜める容器4が載置されている。容器4は上端が開放された深さの浅い広口形状をしており、例えば石英から構成されている。容器4の上部開口4aの開口面積は、ガラス基板Bの膜形成面の面積と同等、もしくはそれ以上の大きさに設定されている。実施例1では、上部開口4aによってガス吹き出し口が構成されている。

【0048】上部ヒータ3の底面には、載置面3aが形成されており、この載置面3aにガラス基板Bが面着されるようになっている。したがって、上部ヒータ3に面着されるガラス基板Bはその下方に配置された容器4の上部開口4aの開口面に対して平行な方向に沿って装着され、これによってガラス基板Bは容器4に対して対向配置されて、容器4の上部開口4aによって覆われるようになっている。

【0049】製膜室1には、液体原料供給ライン5が導入されている。液体原料供給ライン5は、その外端が液体原料供給源6に連結する一方、その内端が容器4の上部開口4aを臨んでおり、液体原料供給源6に貯蔵されている液体原料Aは、この液体原料供給ライン5を介して容器4に注入されるようになっている。

【0050】製膜室1には、雰囲気ガス供給ライン8が導入されており、この雰囲気ガス導入ライン8によって、雰囲気ガス供給源9から製膜室1に雰囲気ガス（ここではヘリウムガス）が供給されるようになっている。

【0051】製膜室1には、排気ライン11が連通しており、製膜室1はこの減圧排気ライン11を介した減圧排気装置12の操作により、減圧排気がなされるようになっている。

【0052】以下、この装置100を用いて、ガラス基板Bにアモルファスシリコン膜を形成する工程を説明する。まず、上部ヒータ3にガラス基板B（ここでは、大型基板の例である20cm×20cmの大きさのガラス基板）を面着したうえで、製膜室1を密封し、この状態で製膜室1を減圧排気装置12により $10^{-7}$  torrまで減圧排気する。減圧排気した後、製膜室1内に雰囲気ガス供給源9から雰囲気ガスを、製膜室1内の内圧が10kPa

aとなるまで導入する。次に、製膜室1内の容器4に液体原料供給源6から液体原料Aを供給する。液体原料Aは、容器4をほぼ満たすまで供給する。

【0053】この状態で、上部ヒータ3を稼働させてガラス基板Bを、熱CVDに適した温度である350℃まで加熱したのち、その温度を維持する。ガラス基板Bの加熱と同時に、もしくは加熱後に、下部ヒータ2を稼働させて、容器4内の液体原料Aを、その沸点以上の温度である200℃まで昇温して、その液温を維持する。すると、液温原料Aが気化して、その気化物が、上部開口4aを介して、容器4の上方に配置されたガラス基板Bに吹き付けられる。このとき、ガラス基板Bは、上部ヒータ3によって熱CVD法でアモルファスシリコンを堆積させるのに適した温度(350℃)に温度維持されているので、吹き付けられる気化物は、熱CVDによりガラス基板Bの表面にアモルファスシリコン膜として堆積する。アモルファスシリコン膜の膜厚は、例えば、堆積時間を調整することで制御できる。ここでは、アモルファスシリコン膜の膜厚が平均1.22μmとなるまで堆積時間を設定した。

【0054】このようにしてガラス基板Bに形成したアモルファスシリコン膜(平均膜厚1.22μm)の面内における膜厚変化を測定したところ、最大膜厚1.32μm、最小膜厚1.14μmであって、標準偏差が0.06となった膜厚の揃ったアモルファスシリコン膜であることが確認できた。

【0055】【比較例】実施例1の比較例として、次のような製造方法を実施した。すなわち、この比較例では、実験装置として、図2に示す装置200を使用した。この装置200は、製膜室1と、ガラス基板Bを取り付ける上部ヒータ3と、液体原料供給ライン5と、液体原料供給源6と、雰囲気ガス導入ライン8と、雰囲気ガス供給源9と、排気ライン11と、減圧排気装置12とを有している点は、実施例1で用いた装置100と同様であるが、次の点で相違している。すなわち、この装置200は、原料気化部13と、気化物噴出部14とを備えている。原料気化部13は、製膜室1の外部に設けられており、液体原料供給源6から供給される液体原料Aを加熱することで気化させて、その気化物を気化部噴出部14に供給している。気化物噴出部14は、製膜室1内に設けられており、上部ヒータ3と対向して配置されている。気化物噴出部14は、気化物を上部ヒータ3側に向けて噴出する噴出口14aを備えている。噴出口14aは、複数設けられている。

【0056】以下、この装置200を用いて、ガラス基板Bにアモルファスシリコン膜を形成する工程を説明する。まず、上部ヒータ3にガラス基板B(ここでは、実施例1と同様の20cm×20cmの大きさのガラス基板)を面着したうえで、製膜室1を密封し、この状態で製膜室1を減圧排気装置12により10<sup>-7</sup>torrまで減圧

排気する。減圧排気した後、製膜室1内に雰囲気ガス供給源9から雰囲気ガスを、製膜室1内の内圧が10kPaとなるまで導入する。

【0057】この状態で、上部ヒータ3を稼働させてガラス基板Bを、熱CVDに適した温度である350℃まで加熱したのち、その温度を維持する。ガラス基板Bの加熱と同時に、もしくは加熱後に、原料気化部13に液体原料供給源6から液体原料Aを供給して、ここで気化させ、その気化物を気化物噴出部14が有する噴出口14aを介して、気化物噴出部14の上方に配置されたガラス基板Bに吹き付ける。このとき、ガラス基板Bは、上部ヒータ3によって熱CVD法によるアモルファスシリコンの堆積に適した温度(350℃)に温度維持されているので、吹き付けられる気化物は、熱CVDによりガラス基板Bの表面にアモルファスシリコン膜として堆積する。アモルファスシリコン膜の膜厚は、例えば、堆積時間を調整することで制御できる。ここでは、シリコン膜の膜厚が平均1.30μmとなるまで堆積時間を設定した。

【0058】このようにしてガラス基板Bに形成したアモルファスシリコン膜(平均膜厚1.30μm)の面内における膜厚変化を測定したところ、最大膜厚1.47μm、最小膜厚1.16μmであって、標準偏差が0.10となった。

【0059】この比較例により明らかなように、実施例1では、膜厚の標準偏差が0.06となっており、標準偏差が0.10である比較例に比べて膜厚が揃っていることが確認できた。これは、次のような理由によると思われる。すなわち、実施例1では、上部開口4aという、吹き付け面積(開口面積)がガラス基板Bの膜形成面の面積と同等かもしくはそれ以上の大きさを有する容器4の上部開口4aからガラス基板Bに向けて気化物を吹き付けているため、気化物がガラス基板に均一に満遍なく堆積する。これに対して、比較例では、複数の噴出口14aからガラス基板Bに向けて気化物を吹き付けているので、ガラス基板Bに対しては、吹き付けが若干不均一となる結果、アモルファスシリコン膜の膜厚が揃わなくなってしまうと思われる。

【0060】【実施例2】本実施例では、実験装置として図3に示す装置300を使用した。この装置300は、互いに並列配置された製膜室20と塗布室21とを有している。製膜室20と塗布室21とは、ゲートバルブ22により開閉自在に仕切られている。製膜室20内の底部と天井部とは、それぞれ下部ヒータ23と上部ヒータ24とが設けられている。これらヒータ23、24は面状をしており、互いに対向配置されている。上部ヒータ24には、下部ヒータ23との間の離間間隔を調整する駆動装置24bが取り付けられている。

【0061】これらヒータ23、24の対向面には、それぞれ載置面23a、24aが形成されており、この載

置面23a, 24aにそれぞれガラス基板B1, B2が面着されるようになっていて、したがって、ヒータ23, 24それぞれに面着されるガラス基板B1, B2は互いに平行な方向に沿って対向配置されるようになっていて、

【0062】塗布室21には、塗布装置（スピンコート等）25が収納配置されている。また、塗布室21には液体原料供給ライン26が導入されている。液体原料供給ライン26は、その外端が液体原料供給源27に連結する一方、その内端が塗布装置25の基板載置面25aを上方から臨んでおり、液体原料供給源6に貯蔵されている液体原料Aは、この液体原料供給ライン5を介して塗布装置25の基板載置面25a上に滴下されるようになっていて、

【0063】製膜室20には、雰囲気ガス導入ライン28が導入されており、この雰囲気ガス導入ライン28によって、雰囲気ガス供給源29から製膜室20に雰囲気ガス（ここではヘリウムガス）が供給されるようになっていて、

【0064】製膜室20と塗布室21には、それぞれ排気ライン30A, 30Bが連通しており、製膜室20と塗布室21はこの減圧排気ライン30A, 30Bを介した減圧排気装置31の操作により、減圧排気がなされるようになっていて、

【0065】以下、この装置300を用いて、ガラス基板Bにアモルファスシリコン膜を形成する工程を説明する。まず、塗布装置25の基板載置面25aに第1のガラス基板B1（ここでは、大型基板の例である20cm×20cmの大きさのガラス基板）を載置するとともに、上部ヒータ24の載置面24aに第2のガラス基板B2（第1のガラス基板B1と同等の大きさを有している）を面着したうえで、製膜室20と塗布室21とを密封し（ゲートバルブ22は開放しておく）、この状態で製膜室20と塗布室21とを減圧排気装置31により $10^{-7}$  torrまで減圧排気する。減圧排気した後、製膜室20と塗布室21とに、雰囲気ガス供給源29から雰囲気ガスを室内圧が10kPaとなるまで導入する。次に、基板載置面25a上の第1のガラス基板B1に対して液体原料供給ライン26から液体原料Aを滴下し、これを塗布装置25により第1のガラス基板B1全面に均一に塗布する。

【0066】この状態で、上部ヒータ24を稼働させて第2のガラス基板B2を、熱CVD法によるアモルファスシリコンの堆積に適した温度である350℃まで加熱したのち、その温度を維持する。そして、第1のガラス基板B1（液体原料A塗布済）を塗布装置25から取り外して製膜室20まで搬送して、下部ヒータ23の載置面23a上に載置し、ゲートバルブ22を開鎖する。このとき、下部ヒータ23に第1のガラス基板B1を装着できるように、駆動装置24bによって上部ヒータ24

を待機位置まで上昇させる。そして、下部ヒータ23に第1のガラス基板B1を装着した後は、再び、駆動装置24bにより、上部ヒータ24を通常の製膜位置である両ガラス基板B1, B2の対向位置まで下降させる。

【0067】第1のガラス基板B1を製膜室20に搬入してゲートバルブ22を開鎖したのち、下部ヒータ2を稼働させて、第1のガラス基板B1を、毎分200℃の昇温速度で350℃となるまで加熱しその基板温度を維持する。すると、第1のガラス基板B1に塗布した液体原料（高次シラン）が分解し、分解した高次シランによって第1のガラス基板B1にアモルファスシリコン膜が形成される。一方、高次シランの分解時に、気化する高次シランは対向配置された第2のガラス基板B2に吹き付けられる。第2のガラス基板B2は熱CVDでアモルファスシリコン膜を形成するのに適した温度（例えば350℃）に加熱されているので、第2のガラス基板B2では、吹き付けられた気化物を原料にした熱CVD法によるアモルファスシリコンの堆積が生じてアモルファスシリコン膜が形成される。

【0068】アモルファスシリコン膜の膜厚は、例えば、堆積時間を調整することで制御できる。ここでは、第1のガラス基板B1側のアモルファスシリコン膜の膜厚が平均0.30μmとなるまで堆積時間を設定した。

【0069】このようにして第1、第2のガラス基板B1, B2に形成したアモルファスシリコン膜の膜厚を測定したところ、第1のガラス基板B1側のアモルファスシリコン膜の平均膜厚が0.30μmであるに対して、第2のガラス基板B3側のアモルファスシリコン膜の平均膜厚が0.32μmであり、両アモルファスシリコン膜がほぼ等しい膜厚であることを確認できた。

【0070】この実施例では、第1、第2のガラス基板B1, B2に一度にアモルファスシリコン膜を形成することができ、スループットが高くなるうえ、液体原料の利用効率も上昇している。また、気化物を利用した熱CVDによりアモルファスシリコン膜を形成している第2のガラス基板B2側では、その膜形成面全面が第1のガラス基板B1により覆われた状態で、気化物の吹き付けが行われる。これにより、気化物の吹き付けが均等になる結果、熱CVDによって形成されるアモルファスシリコン膜の膜厚も均一化している。

【0071】【実施例3】この実施例では、実験装置として、図1に示す装置100を使用して、実施例1と同様の方法により、ガラス基板Bにアモルファスシリコン膜を形成した。実施例1と異なるのは、雰囲気ガス供給源9にホスフィン（ドーピング試薬となる）と水素との混合ガスを貯蔵しておき、この混合ガスを、雰囲気ガス導入ライン8を介して、製膜室1に導入し、この混合ガスの雰囲気中にて製膜を行ったことである。

【0072】このような製造方法により、ガラス基板B上に、n型にドーブされた平均膜厚1.20μmのアモ

ルファスシリコン膜が形成されたのを確認した。

【0073】【実施例4】この実施例では、実験装置として、図1に示す装置100を使用して、実施例1と同様の方法により、ガラス基板Bにアモルファスシリコン膜を形成した。実施例1と異なるのは、雰囲気ガス供給源9にジボラン（ドーピング試薬となる）と水素との混合ガスを貯蔵しておき、この混合ガスを、雰囲気ガス導入ライン8を介して、製膜室1に導入し、この混合ガスの雰囲気中にて製膜を行ったことである。

【0074】このような製造方法により、ガラス基板B上に、p型にドーブされた平均膜厚 $1.25\mu\text{m}$ のアモルファスシリコン膜が形成されたのを確認した。

【0075】【実施例5】この実施例では、実験装置として、図3に示す装置300を使用して、実施例2と同様の方法により、ガラス基板Bにアモルファスシリコン膜を形成した。実施例3と異なるのは、雰囲気ガス供給源29にジボラン（ドーピング試薬となる）と水素との混合ガスを貯蔵しておき、この混合ガスを、雰囲気ガス導入ライン28を介して、製膜室20および塗布室21に導入し、この混合ガスの雰囲気中にて製膜を行ったことである。

【0076】このような製造方法により、第1、第2のガラス基板B1、B2上に、平均膜厚がそれぞれ $0.30\mu\text{m}$ （第1のガラス基板B1側）、 $0.32\mu\text{m}$ （第2のガラス基板B2側）となったp型にドーブされたアモルファスシリコン膜がそれぞれ形成されたのを確認した。

【0077】【実施例6】この実施例では、実験装置として、図1に示す装置100を使用して、実施例1、3、4と同様の方法を順次実施することにより、図4に示す太陽電池を作製した。ここでは、シリコン膜被形成体として、予め、透明電極膜（ $\text{SnO}_2$ ）40を形成したガラス基板B3を用いた。

【0078】まず、ガラス基板B3に対して実施例4と同様の方法を実施することにより、透明電極膜40上に、p型にドーブされた膜厚 $20\text{nm}$ のp型アモルファスシリコン膜（P型a-Si層）41を形成する。次に、ガラス基板B3に対して実施例1と同様の方法を実施することにより、p型アモルファスシリコン膜41上に、膜厚 $410\text{nm}$ のi型アモルファスシリコン膜（i型a-Si層）42を形成する。次に、ガラス基板B3に対して実施例3と同様の方法を実施することにより、i型アモルファスシリコン膜42上に、膜厚 $20\text{nm}$ のn型アモルファスシリコン膜（n型a-Si層）43を形成する。そして、n型アモルファスシリコン膜43を形成したのち、ガラス基板B3を、装置100から取り出し、抵抗加熱真空蒸着装置（図示省略）で、n型アモルファスシリコン膜43上に銀からなる裏面電極44を形成することでアモルファスシリコン太陽電池が完成する。

【0079】この太陽電池の特性を調べた結果、変換効率は $6.5\%$ であり、従来のアモルファスシリコン太陽電池と比べても遜色のない特性が得られることが確認できた。

【0080】なお、上記した実施例6では、太陽電池において、本発明を実施したものであったが、本発明が実施できるのは太陽電池だけではなく、他の光電変換装置においても同様に実施でき、さらには、LSI、薄膜トランジスタ等の電子デバイスにおいても同様に実施できるのはいずれでもない。

【0081】また、上述した各実施例では、シリコン膜として、アモルファスシリコン膜を形成する方法を例にして本発明を説明したが、本発明は、この他、多結晶シリコン膜等、他の構造のシリコン膜の形成方法においても同様に実施することができるのはいずれでもない。

【0082】また、上述した実施例1において、ガス吹き出し口の一例として、上端が開放された深さの浅い広口形状の容器4の上部開口4aをガス吹き出し口としたが、ガス吹き出し口はこのようなものに限定されるものではなく、シリコン膜被形成体の膜形成面の面積と同等もしくはそれ以上の大きさを有するものであればどのようなものであってもよいのはいずれでもない。

【0083】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、次のような効果を奏する。

【0084】請求項1では、膜形成面に対して気化物が満遍なく均一に吹き付けることが可能となった。そのため、形成するシリコン膜の膜厚は、形成する膜面積の大小に関係なく均一化し、これによって、大型のシリコン膜被形成体における良品化率が向上して、その分、低コスト化が図れた。

【0085】請求項2では、液体原料中に不純物がほとんど含まれなくなるので、これら不純物によるシリコン膜の汚染がほとんど発生しなくなり、その分、シリコン膜の電気特性が向上した。

【0086】請求項3では、塗布した液体原料の分解およびそれに伴う液体原料の気化により、第1、第2のシリコン膜被形成体に同時にシリコン膜を形成することができるようになった。これにより、製造時のスループットが高くなるうえ、液体原料の利用効率も向上して、低コスト化が図れた。

【0087】請求項4では、液体原料中に不純物がほとんど含まれなくなるので、これら不純物によるシリコン膜の汚染がほとんど発生しなくなり、その分、シリコン膜の電気特性が向上した。

【0088】請求項5では、作成されるシリコン膜に所望の導電性を付与することができるようになり、導電型が付与されたシリコン膜を必要とする各種電子部品（太陽電池）にも本発明を実施することが可能となる。

【0089】請求項6では、太陽電池の製造時に上述し

た請求項1～5の作用、効果を発揮させることができるようになって、太陽電池の電気特性の向上と、低コスト化が図れるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1等を使用される装置の構造を示す断面図である。

【図2】本発明の比較例に使用される装置の構造を示す断面図である。

【図3】本発明の実施例2等を使用される装置の構造を示す断面図である。

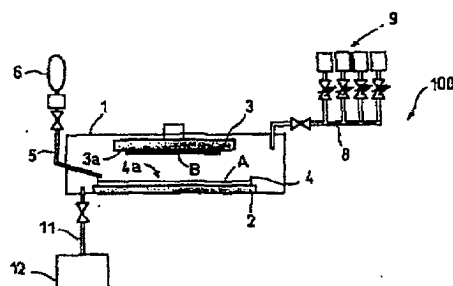
【図4】本発明を実施する太陽電池の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

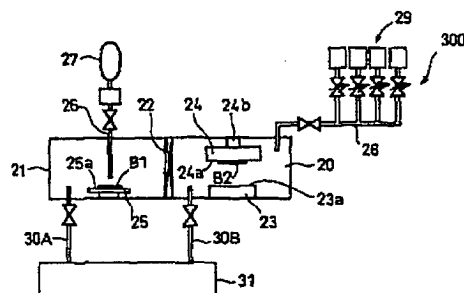
1 製膜室 2 下部ヒータ

3	上部ヒータ	4	容器
4a	上部開口	20	製膜室
21	塗布室	23	下部
ヒータ		25	塗布
24	上部ヒータ		
装置			
40	透明電極膜		
41	p型アモルファスシリコン膜		
42	i型アモルファスシリコン膜		
43	n型アモルファスシリコン膜		
A	液体原料	B	ガラス
基板			
B1	第1のガラス基板	B2	第2のガラス基板

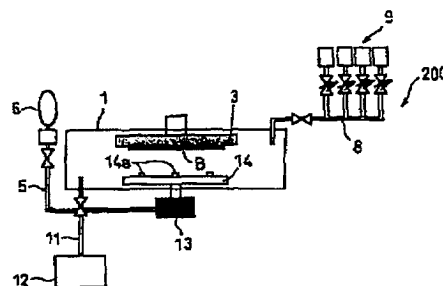
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 清水 正文  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

Fターム(参考) 4G072 AA01 AA02 BB09 BB13 FF01  
FF02 FF04 FF07 GG03 HH03  
JJ25 JJ44 LL11 LL13 MM01  
NN21 RR01 UU02  
4K030 AA05 BA29 BA30 BA55 BA56  
BB05 CA01 CA05 CA06 CA07  
CA17 HA15 KA23 KA25 LA16  
5F045 AA06 AB03 AB04 AC01 AC19  
AD07 AE23 AF03 AF07 AF10  
BB02 BB08 BB14 CA13 DA52  
DP05 DP11 EB20 EF05 EK07  
5F051 AA03 AA05 CA06 CA07 CA20  
CA24 DA04 GA03